

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-246838

(P2001-246838A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 K 3/00	2 H 0 8 6
C 0 8 K 3/00		3/38	4 J 0 0 2
3/38		5/00	
5/00		C 0 8 L 29/04	A
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-63416 (P2000-63416)

(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000.3.8)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 野島 隆彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

(72) 発明者 土屋 勝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 大林 啓治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性に優れ、ひび割れ、はじき状の塗布故障を改善し、かつブリーディングが良好なインクジェット用記録用紙の提供。

【解決手段】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット用記録用紙において、該色材受容層が無機微粒子及び両性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット用記録用紙。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット用記録用紙において、該色材受容層が無機微粒子及び両性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット用記録用紙。

【請求項2】 前記両性界面活性剤がフッ素系ベタイン型界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用記録用紙。

【請求項3】 前記色材受容層がカチオン性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用記録用紙。

【請求項4】 前記色材受容層がポリビニルアルコール及び架橋剤を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録用紙。

【請求項5】 前記架橋剤がホウ酸及びその塩であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット用記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関し、詳しくはインク吸収性、ブリーディングが優れ、ひび割れ、塗布はじき等の塗布故障がなく、安定した高品質な空隙型の色材受容層を有するインクジェット用記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。

【0003】上記の記録方法で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0004】このインクジェット記録に使用される記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が速く印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

【0005】特にインク吸収速度が遅い場合には、2色以上のインク液滴が重なって記録される際に、記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域で互いの色が滲んだりして画質を大きく低下させやすいために、記録用紙としては高いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。

2

【0006】これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。

【0007】例えば、特開昭52-53012号公報に記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭55-5830号に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭56-157号公報に記載されている被履層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭57-107878号に記載されている無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭58-110287号公報に記載されている2つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭62-111782号に記載されている上下2層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭59-68292号、同59-123696号および同60-18383号公報などに記載されている不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭61-135786号、同61-148092号および同62-149475号公報等に記載されている微粉末層を有する記録用紙、特開昭63-252779号、特開平1-108083号、同2-136279号、同3-65376号および同3-27976号等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-210984号、同61-20797号、同61-188183号、特開平5-278324号、同6-92011号、同6-183134号、同7-137431号、同7-276789号等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、および特開平2-276671号、同3-67684号、同3-215082号、同3-251488号、同4-67986号、同4-263983号、同5-16517号公報などに記載されているアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙等が多数知られている。

【0008】これらの殆どは色材受容層が空隙構造を有する空隙型のインクジェット用記録用紙である。

【0009】一方、インクジェット記録においては、得られる画像の耐水性を改良するために、色材受容層中にカチオン性物質を添加しておき、染料を固定化する方法も種々用いられている。

【0010】インクジェット記録画像を耐水化するための方法として特開昭56-84992号、同59-20696号、同59-146889号、同60-49990号等では色材受容層にカチオン性ポリマーを含有させることにより、印字されたインク中の染料と該カチオン性ポリマーが水不溶性のコンプレックスを形成させることで画像の耐水性を付与する手段が提案されている。

【0011】しかしながら、空隙構造を形成する為に用いる無機微粒子として、例えば表面がアニオン性である微粒子シリカの様な無機微粒子を用い、これに耐水性を与えるためにカチオン性ポリマーの溶液に添加したよう

(3)

な場合には、プリンター印字時のインクの重ね順により色合いが異なる色ずれが生じやすい。

【0012】特開昭61-89082号ではシリコン系界面活性剤による色ズレ、画像解像度の改善の提案、特開昭58-147469号では酸アミド型活性剤を表面に含有するメディアによる高解像度化、米国特許第2,514,194号ではカチオン性界面活性剤による色ズレ、滲み込み改良の提案がなされている。

【0013】しかしながら、本研究者らが鋭意研究の結果、前記提案では色ズレが軽減され、塗布製造上のはじき耐性が改善されるものの、ひび割れ耐性が劣化するばかりではなく、近年の高画質、高速印字化されたプリンターを用いて印字した場合、インク吐出量の多い高濃度領域でのブリーディングが生じやすいことが判明した。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的はインク吸収性に優れ、ひび割れ、はじき状の塗布故障を改善し、かつブリーディングが良好なインクジェット用記録用紙を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0016】1. 支持体上に色材受容層を有するインクジェット用記録用紙において、該色材受容層が無機微粒子及び両性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット用記録用紙。

【0017】2. 前記両性界面活性剤がフッ素系ベタイン型界面活性剤であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット用記録用紙。

【0018】3. 前記色材受容層がカチオン性ポリマーを含有することを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェット用記録用紙。

【0019】4. 前記色材受容層がポリビニルアルコール及び架橋剤を含有することを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録用紙。

【0020】5. 前記架橋剤がホウ酸及びその塩であることを特徴とする前記4に記載のインクジェット用記録用紙。

【0021】以下、本発明を更に詳細に説明する。まず、本発明の両性界面活性剤について説明する。

【0022】両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン誘導体、オキソニウム塩等が挙げられる。好ましくはベタイン型両性界面活性剤であり、最も好ましくはフッ素系ベタイン型両性界面活性剤である。

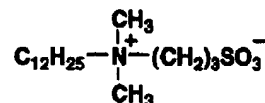
【0023】本発明に好ましく用いられるベタイン型両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型などがあるが、カルボキシベタイン型が好ましく、より好ましくはカルボキシベタイン型のフッ素系界面活性剤である。

【0024】以下に本発明に好ましく用いられる両性界面活性剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

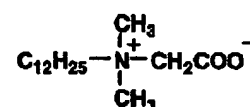
【0025】

【化1】

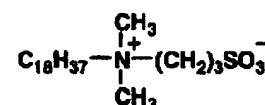
AH-1



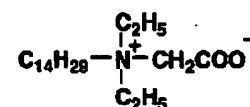
AH-2



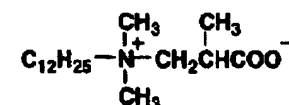
AH-3



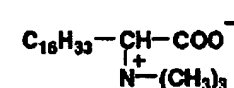
AH-4



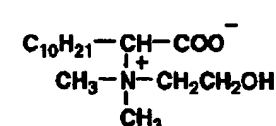
AH-5



AH-6



AH-7



【0026】

【化2】

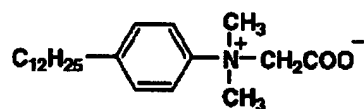
(4)

6

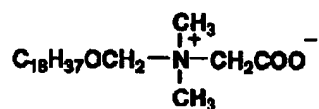
AH-8

【0027】

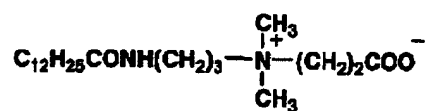
【化3】



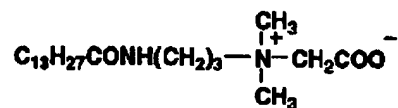
AH-9



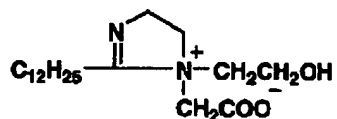
AH-10



AH-11



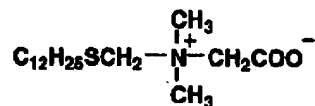
AH-12



AH-13

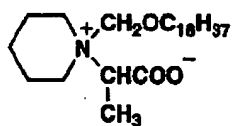


AH-14

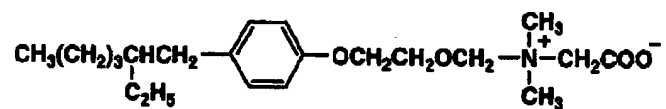


(5)

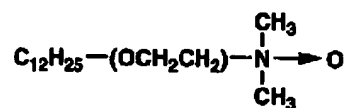
AH-15



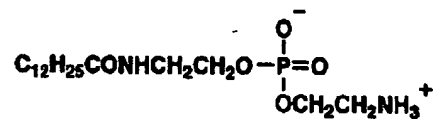
AH-16



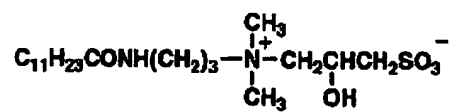
AH-17



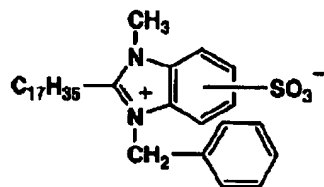
AH-18



AH-19



AH-20



[0028]

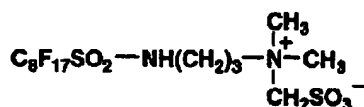
[化4]

(6)

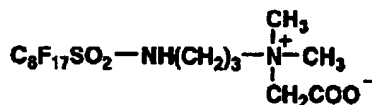
9

AF-1

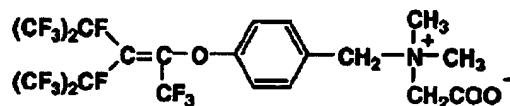
10



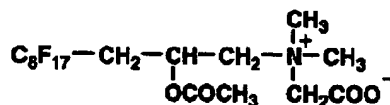
AF-2



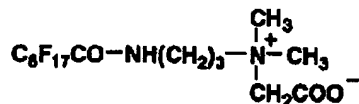
AF-3



AF-4



AF-5



【0029】両性界面活性剤は、複数の色材受容層形成用塗布液を支持体上に塗布する場合には、支持体から最も離れた色材受容層を形成する塗布液に添加されるのが好ましく、その添加される付量は0.01～1000 mg/m<sup>2</sup>であり、好ましくは1～100 mg/m<sup>2</sup>である。

【0030】本発明においては上記両性界面活性剤と併用してノニオン界面活性剤、サポニン等のシュガーエステルを併用することが好ましく、サポニンを併用した場合には本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0031】本発明のインクジェット用記録用紙の支持体としては、従来インクジェット用記録用紙としては、例えば公知の紙支持体、プラスチック支持体（透明支持体）、原紙の両面をプラスチック樹脂でラミネートした

ような複合支持体など適宜使用できるが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

【0032】本発明で用いる非吸水性支持体は、透明支持体であっても、不透明支持体であってもよい。

【0033】本発明に用いる透明支持体としては、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料を有するフィルム等が挙げられる。本発明のインクジェット用記録用紙をOHPとして使用したときには輻射熱に耐える性質を有する支持体が好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さは、50～200 μmが好ま

40

50

(7)

11

しい。

【0034】また、不透明支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに硫酸バリウム等の白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットのフィルムが好ましい。

【0035】前記各種支持体と色材受容層の接着強度を大きくする等の目的で、色材受容層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理又は下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0036】記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像を得るためには、複合支持体の一つである原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0037】紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙することにより得ることができる。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBS P、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBS P、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよび/またはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0038】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ等）が好ましく、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0039】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0040】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0041】原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に、50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。

【0042】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は

12

0.7～1.2g/m<sup>2</sup> (JIS-P-8118) が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0043】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよい。表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるサイズ剤と同様のサイズ剤を使用することができる。

【0044】原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5～9であることが好ましい。

10 【0045】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンとしては、主として低密度のポリエチレン (LDPE) および/または高密度のポリエチレン (HDPE) が用いられるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0046】特に、色材受容層側のポリエチレン層には、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したポリエチレンを用いることが好ましい。酸化チタンの含有量はポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0047】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙における同様のマット面や絹目面を形成してもよい。

【0048】ポリエチレン被覆紙においては、紙中の含水率を3～10質量%に保持するのが特に好ましい。

30 【0049】本発明の色材受容層は無機微粒子を含有する。本発明の無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

40 【0050】前記無機微粒子は、1次粒子のままでも、また、2次凝集粒子を形成した状態でも使用することができるが、高い光沢性を得る観点からすると、色材受容層中における平均粒径が200nm以下の無機微粒子を用いることが好ましく、より好ましい平均粒径は100nm以下である。

50 【0051】平均粒径の値は、無機微粒子分散液そのものを希釈してまたは色材受容層中の無機微粒子を電子顕微鏡写真で撮影し、任意の100個の粒子の面積を測定し、その面積に等しい円を算定し、その円の直径で表した粒径を用いて得ることができる。

(8)

13

【0052】無機微粒子としては、表面がアニオン性で染料に対して定着性を有しない無機微粒子および染料に対して定着性を有する表面がカチオン性の無機微粒子のいずれも使用することができる。

【0053】本発明においては、低コストであることや高い反射濃度が得られる低屈折率の微粒子である観点から、表面がアニオン性の無機微粒子としては気相法で合成されたシリカまたはコロイダルシリカが好ましい。

【0054】表面がアニオン性である無機微粒子を使用する場合には、染料に定着性を有する第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーを含有させることがより好ましい。

【0055】表面がアニオン性の無機微粒子にカチオン性ポリマーを添加した場合、カチオン性ポリマーが無機微粒子表面に留まって不動化し、その不動化されたカチオン性ポリマーに定着されて染料が不動化するものと推定される。

【0056】カチオン性ポリマーとしては公知のポリマーを使用することができ、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレ

14

ンポリアミン、ジアルキルアミンとエピクロロヒドリンの縮合物、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ジアリルジメチルアンモニウム塩の縮合物、ポリアクリル酸エステル等の4級化物等が挙げられるが、特に、特開平10-193776号公報、同10-217601号公報、同11-20300号公報および特願平10-178126号明細書等に記載されているものが好ましい。

【0057】本発明においては、カチオン性ポリマーは特に限定なく使用可能であるが、特に好ましいものは、重量平均分子量が2000~10万のものである。

【0058】本発明のカチオン性ポリマーは好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る1または2以上のモノマーとの共重合体である。

【0059】第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの例としては例えば以下の例を挙げることが出来る。

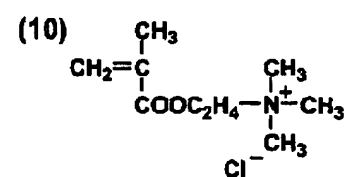
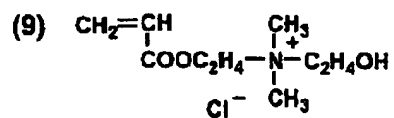
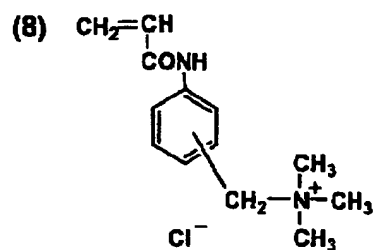
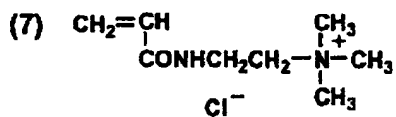
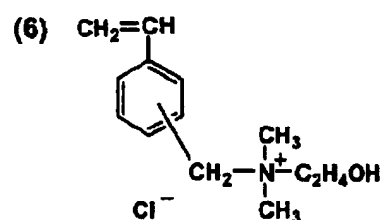
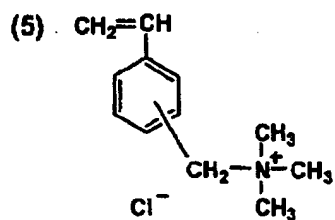
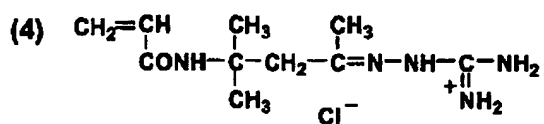
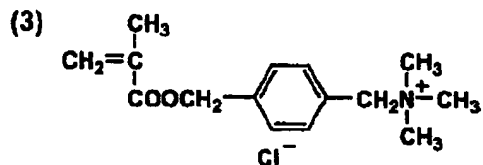
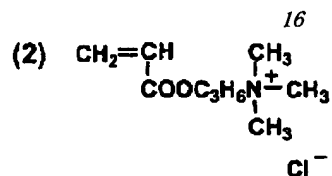
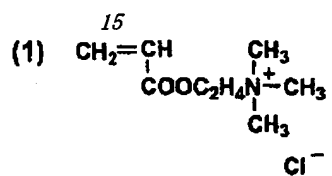
【0060】

【化5】

20



(9)

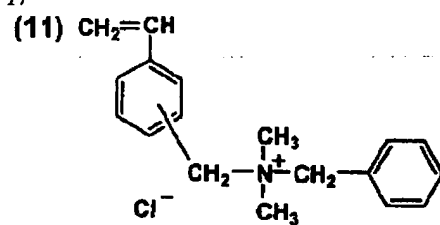


【0061】

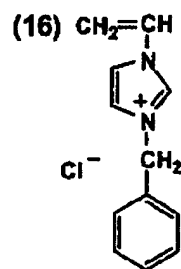
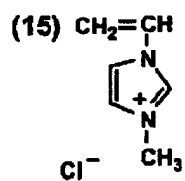
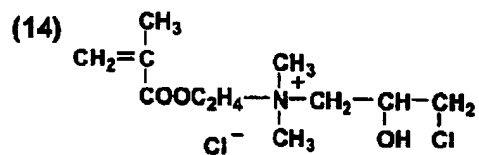
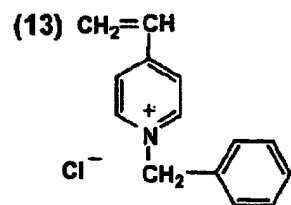
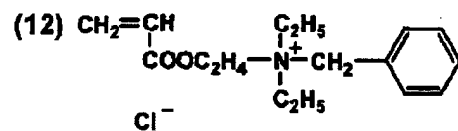
【化6】

(10)

17



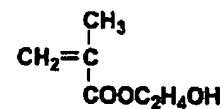
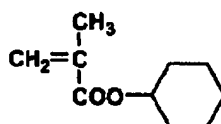
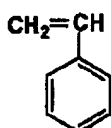
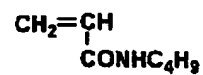
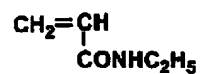
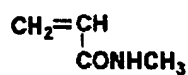
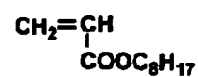
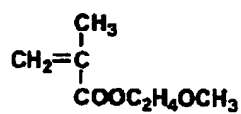
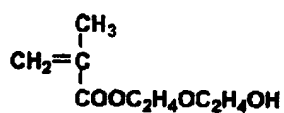
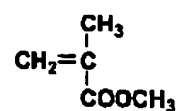
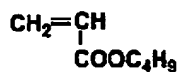
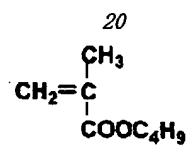
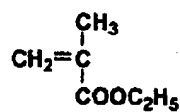
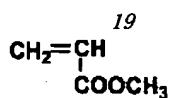
18



【0062】上記第4級アンモニウム塩基と共重合し得るモノマーはエチレン性不飽和基を有する化合物であり、例えば以下の具体例を挙げることが出来る。

【0063】  
【化7】

(11)



【0064】次に本発明に好ましく用いられるカチオン性ポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

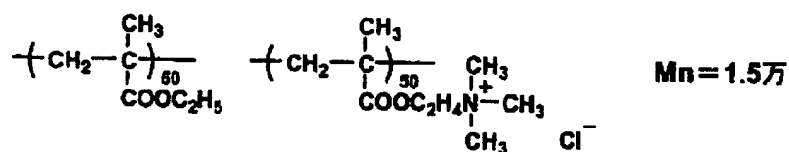
【0065】  
【化8】

(12)

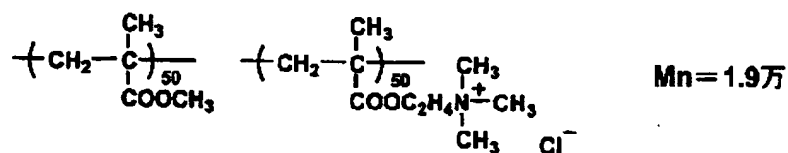
P-1

21

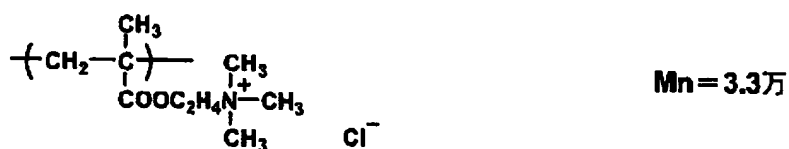
22



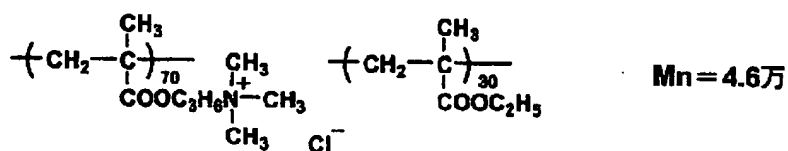
P-2



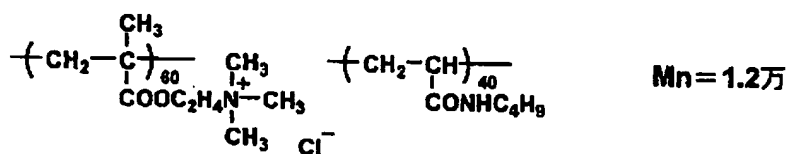
P-3



P-4



P-5



【0066】

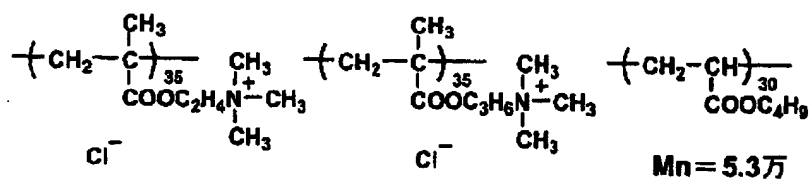
【化9】

(13)

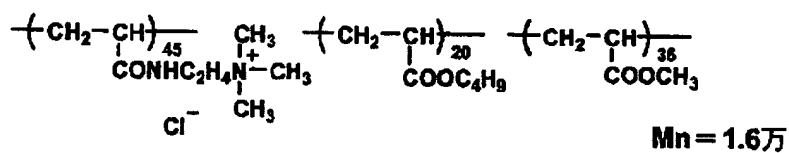
P-6

23

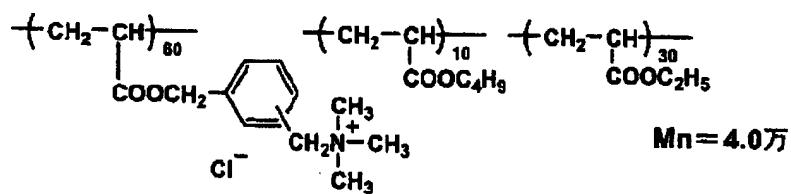
24



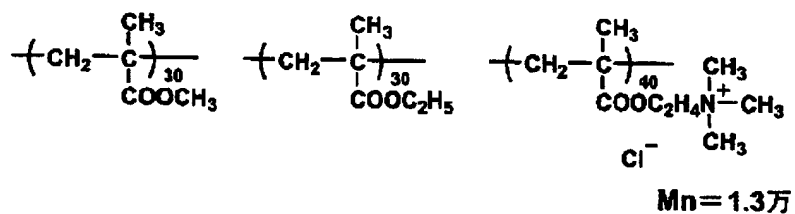
P-7



P-8



P-9



P-10



【0067】

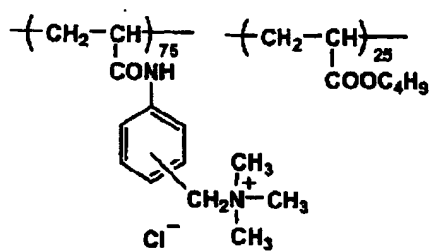
【化10】

(14)

P-11

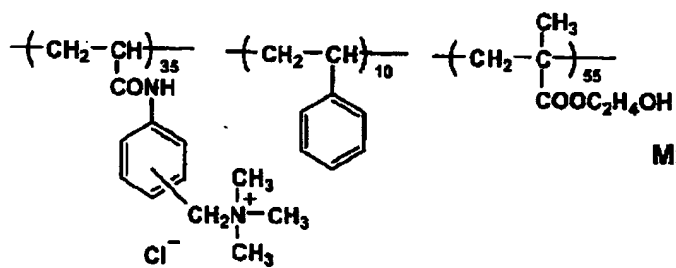
25

26



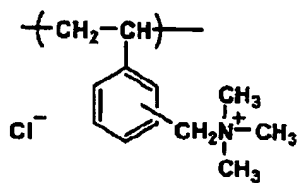
Mn=4.2万

P-12



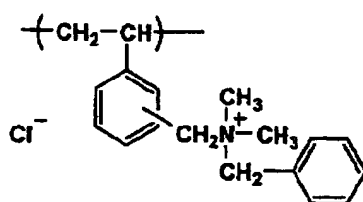
Mn=1.6万

P-13



Mn=2.4万

P-14



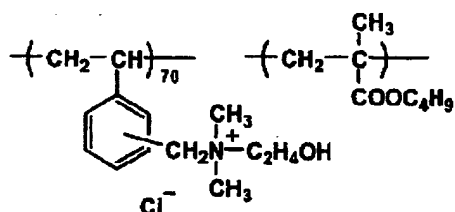
Mn=0.9万

【0068】

【化11】

(15)

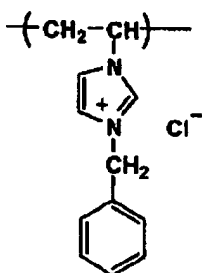
P-15



28

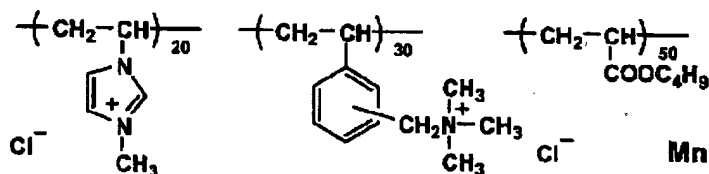
Mn=3.2万

P-16



Mn=5.0万

P-17



Mn=2.4万

【0069】特に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが共重合体である場合、カチオン性モノマーの比率は通常10モル%以上、好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30モル%以上である。

【0070】第4級アンモニウム塩基を有するモノマーは単一でも2種類以上であっても良い。

【0071】上記第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基のために水溶性が一般に高いが、共重合する第4級アンモニウム塩基を含まないモノマーの組成や比率によっては水に十分に溶解しないことがあるが、水混和性有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させることにより溶解し得るもので有れば本発明には使用できる。

【0072】前記水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して通常10%以上溶解し得る有機溶媒を言う。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

【0073】前記重量平均分子量は、ゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィーから求められたポリエチレングリコール値に換算した値である。

【0074】カチオン性ポリマーの溶液を、表面アニオン性の微粒子含有分散液に添加する際、凝集物が激しく発生してしまうことがあり得るが、カチオン性ポリマーの重量平均分子量が10万以下の場合にはこのような現象が起こりにくく、従って、粗大粒子をあまり含まない、ほぼ均一な分散液が得られ易い。このような分散液を使用して作製したインクジェット用記録用紙は、優れた光沢性が得られ好ましい。同様の観点から、前記重量平均分子量は5万以下であると更に好ましい。

【0075】重量平均分子量の下限は染料の耐水性の点から通常2000以上である。上記微粒子とカチオン性ポリマーの比率は、微粒子の種類や粒径、あるいはカチオン性ポリマーの種類や重量平均分子量で変わり得る。

【0076】本発明においては、上記比率は微粒子の表面がカチオン性に置き換わって安定化させる必要があることから、通常1:0.01~1:1であることが好ましい。

【0077】上記の範囲であれば、微粒子のアニオン成分がカチオン成分によって完全に被覆されるので、微粒子のアニオン部分とカチオン性ポリマーのカチオン部分とがイオン結合して粗大な粒子を形成するようなことも

(16)

29

生じない。

【0078】このカチオン性ポリマーの添加量は無機微粒子1に対して質量比で通常0.01~0.3であり、特に、0.05~0.2が好ましい。

【0079】また、他の無機微粒子としては、表面がカチオン性であり染料定着性を有する無機微粒子も好ましく用いることができる。

【0080】表面がカチオン性である無機微粒子としては、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ、およびアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト等を用いることができる。

【0081】上記表面がカチオン性の無機微粒子には、特開平8-34160号公報に記載されているような、第4級アンモニウム塩基を有するシランカップリング剤を無機微粒子の表面にカップリングさせて表面電荷をカチオン性に変換した無機微粒子も含まれる。

【0082】色材受容層には、無機微粒子及び両性界面活性剤に加えて、親水性バインダーを含有させることが好ましい。

【0083】色材受容層に用いる親水性バインダーの例としては、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ゼラチン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン(λ、ι、λ等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0084】これらの親水性バインダーは2種以上併用することも可能である。本発明で好ましく用いられる親水性バインダーはポリビニルアルコールである。

【0085】本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0086】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が1500~5000のものが好ましく用いられる。

【0087】ケン化度は70~100%のものが好ましく、80~99.5%のものが特に好ましい。

【0088】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1~3級アミノ基又は第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールが挙げられ、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得ることができる。

30

【0089】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリメチルー(3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチルー-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0090】カチオン変性ポリビニルアルコールにおけるカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して通常0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0091】アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報および同63-307979号公報に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0092】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキシド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0093】ポリビニルアルコールは重合度や変性の種類などが違う2種類以上を併用することもできる。

【0094】本発明では架橋剤を用いることが好ましいが、本発明で用いられる架橋剤としてはほう酸及びその塩が特に好ましいが、それ以外にも公知のものが使用でき、一般的には親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士との反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0095】架橋剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤(ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等)、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒド、グリオキサール等)、活性ハロゲン系硬膜剤(2, 4-ジクロロ-4'-ヒドロキシ



(17)

31

ー1, 3, 5, -s-トリアジン等)、活性ビニル系化合物(1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等)、アルミニウム明礬等が挙げられる。

【0096】ホウ酸またはその塩とは、ほう素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことをいい、具体的には、オルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸および八ほう酸およびそれらの塩が挙げられる。

【0097】架橋剤としてのほう素原子を有するほう酸およびその塩は、単独の水溶液でも、また、2種以上を混合して使用しても良い。特に好ましいのはほう酸とほう砂の混合水溶液である。

【0098】これらのほう酸およびその塩の含有量は記録用紙1m<sup>2</sup>当たり通常0.05g~2g、好ましくは0.1g~1gである。

【0099】ほう酸とほう砂の水溶液はそれぞれは比較的希薄水溶液でしか添加することが出来ないが両者を混合することで濃厚な水溶液にすることが出来、塗布液を濃縮化する事が出来る。また、添加する水溶液のpHを比較的自由にコントロールすることが出来る利点がある。

【0100】色材受容層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m<sup>2</sup>当たり通常5~30g、好ましくは10~25gである。

【0101】また、色材受容層に用いられる無機微粒子と親水性バインダーの比率は質量比で通常2:1~10:1であり、特に、3:1~8:1が好ましい。

【0102】無機微粒子の親水性バインダーに対する比率を上記の如く高い値にすることで色材受容層は高空隙率を達成することができる。好ましい空隙率は40~80%であり、特に50~70%が好ましい。ここで空隙率は以下の式に従って得られたものである。

【0103】空隙率=100×[(全乾燥膜厚-塗布固形分膜厚)/(全乾燥膜厚)]空隙率が40%未満の場合にはインク吸収速度が低下しやすく、また、80%を越える場合には色材受容層に製造時や保管時等にひび割れを起こしやすい(特に湿度20~30%の低湿時に起こしやすい。)本発明のインクジェット記録用紙の色材受容層および必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することができる。

【0104】例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンまたはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号公報、同57-8798

32

8号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることができる。

【0105】また、色材受容層中に水溶性多価金属イオンを含有させることもできる。また、水溶性多価金属イオンとしては、2~4価の多価金属イオンが挙げられ、具体的には、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等が挙げられるが、特に、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>が好ましい。

【0106】そのような多価金属イオンは記録用紙1m<sup>2</sup>当たり通常0.1~10ミリモル添加される。

【0107】空隙型の色材受容層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらの色材受容層の構成はお互いに同じであっても異なってもよい。

【0108】本発明において、色材受容層側の膜面pHは3.5~8であることが好ましい。

【0109】前記膜面pHは、記録用紙の色材受容層側の表面に20~50μLの純水をマイクロシリンジなどにより滴下し、室温にて市販の表面pH電極を用いて測定した値である。

【0110】色材受容層、下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布するには、公知の塗布方法を適宜選択して行うことができる。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗布して乾燥する方法である。この場合、2層以上を同時に塗布することもできる。特に好ましくは、全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布である。

【0111】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0112】本発明のインクジェット用記録用紙に画像記録する際には、水性インクが好ましく用いられる。

【0113】ここでいう水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤を有する記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0114】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性

(18)

33

の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0115】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0116】水性インクにはその他の添加剤、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、防錆剤等を添加することができる。

【0117】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0118】なお、実施例中で「%」は特に断りのない限り絶対質量%を示す。

\*

(1) ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA203）

の10%水溶液：6 mL

(2) ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）

の5%水溶液：300 mL

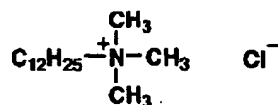
(3) カチオン性界面活性剤（S-1）30%溶液：

5 mL（固形分量で1.5 mg）

純水で全量を1000 mLに仕上げる。塗布液のpHは約4.5であった。

【0125】

【化12】



【0126】「記録用紙101の作製」坪量170 g/m<sup>2</sup>の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（色材受容層側のポリエチレン中には8質量%のアナターゼ型酸化チタン含有；色材受容層面側に

34

#### \*実施例-1

「シリカ分散液-1の調製」1次粒子の平均粒径が約0.007 μmの気相法シリカ（日本アエロジル工業株式会社製：アエロジル300）125 kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用い、硝酸でpH=3.0に調整した620 Lの純水中に室温で吸引分散した後、蛍光増白剤UvitexNFWliquid（チバスペシャリティケミカル製）1.5 Lを攪拌分散しながら添加した後、全量を694 Lに純水で仕上げた。この分散液を希釈して粒子の電子顕微鏡写真を撮影したところ殆どの粒子が0.01 μm以下のサイズであり1次粒子まで分散されていることを確認した。

【0119】「シリカ分散液-2の調製」カチオン性ポリマー（P-13）を1.63 kg、エタノール2.2 L、*n*-プロパノール1.5 Lを含有する水溶液（pH=3.0）18 Lに、シリカ分散液-1の69.4 Lを攪拌しながら添加し、次いで、消泡剤SN381（サンノブコ株式会社製）を1 g添加した。

【0120】この混合液を三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97 Lに仕上げてシリカ分散液-2を調製した。

【0121】このシリカ分散液を希釈して透明な支持体上に塗布し、電子顕微鏡で観察した結果、平均粒径が約50 nm（2次粒子）のサイズであった。

【0122】「塗布液の調製」次いで、上記のようにして得られたシリカ分散液-2を使用して、下記の塗布液を調製した。

【0123】シリカ分散液-2の650 mLに40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0124】

0.05 g/m<sup>2</sup>のゼラチン下引き層、反対側にTgが約80℃のラテックスポリマーを0.2 g/m<sup>2</sup>含有するバック層）に、上記塗布液を湿潤膜厚が170 μmになるように塗布し、約7℃に一度冷却した後20～65℃の風を吹き付けて乾燥し、記録用紙101を作製した。

【0127】「記録用紙102の作製」次いで、塗布液の調製において、カチオン性界面活性剤（S-1）を添加しない以外は記録用紙101と同様にして記録用紙102を作製した。

【0128】「記録用紙103～113の作製」次いで、塗布液の調製において、カチオン性界面活性剤（S-

50

(19)

35

ー1)を添加する代わりに表1に示す種々の界面活性剤に置き換えた以外は記録用紙101と同様にして記録用紙103～113を作製した。尚、表1中の界面活性剤の添加量(×1.0)は前記カチオン性界面活性剤(Sー1)の固形分量1.5mg×1.0のことを表す。

【0129】得られた記録用紙について、以下の方法ではじき、ひび割れ、ブリーディングを評価した。得られた結果を表1に示す。

【0130】(1)ひび割れ

塗布面の0.3m<sup>2</sup>当たりのひび割れ点数を目視でカウントした。

【0131】(2)はじき

塗布面の5500m<sup>2</sup>当たりのはじき点数を目視でカウ \*

記録用紙	界面活性剤(添加量)	ひび割れ	はじき	ブリーディング
101(比較例)	Sー1(×1.0)	31	18	△
102(比較例)	無し	18	51	×
103(比較例)	サポニン(×1.0)	39	42	×
104(本発明)	AHー1(×1.0)	17	10	○
105(本発明)	AHー2(×1.0)	11	7	○
106(本発明)	AHー10(×1.0)	10	6	○
107(本発明)	AHー13(×1.0)	15	10	○
108(本発明)	AHー17(×1.0)	18	12	○
109(本発明)	AFー1(×1.0)	6	3	○
110(本発明)	AFー3(×1.0)	4	4	○
111(本発明)	AFー5(×1.0)	3	3	○
112(本発明)	AFー5(×1.0) サポニン(×1.0)	2	1	○
113(本発明)	AFー5(×1.0) Sー1(×1.0)	8	1	○

【0135】表1の結果より、記録用紙101と記録用紙102との比較から、カチオン性界面活性剤を添加した場合、はじき耐性、ブリーディングは改良されるものの、ひび割れの塗布故障を生じやすくなり、品質上好ましくないことが分かる。記録用紙103と記録用紙102の比較から、サポニンを添加しただけでは、本発明の効果は得られないことが分かる。

【0136】本発明の両性界面活性剤を使用した記録用紙104～113はいずれもはじき耐性、ブリーディングが改善され、さらにひび割れ耐性も良好であることが分かる。

【0137】本発明のうち、ベタイン型界面活性剤を用いた記録用紙104～107、オキソニウム塩を用いた記録用紙108との比較から、本発明の効果をより奏するためには記録用紙104～107のベタイン型界面活性剤が好ましいことが分かる。

【0138】次に、カルボキシベタイン型界面活性剤を用いた記録用紙105、106はスルホベタイン型界面活性剤を用いた記録用紙104よりもひび割れが少なく、本発明の効果をより奏する点で好ましいことが分かる。

【0139】また、炭化水素系両性界面活性剤を用いた

36

\*ントした。

【0132】(3)ブリーディング

セイコーエプソン社製インクジェットプリンター・PM3000CでR255/B255のそれぞれ相隣り合うパターンをベタ印字し、境界線のにじみ具合を目視にて判定した。

【0133】

○：ブリーディングが全くなし

△：稍認められるが実用上許容範囲

×：実用上許容範囲外

【0134】

【表1】

記録用紙104～108とフッ素系両性界面活性剤を用いた記録用紙109～111との比較から、記録用紙109～111のフッ素系ベタイン型界面活性剤の方が本発明の効果を奏する点でさらに好ましいことが分かる。

【0140】サポニンを本発明のフッ素系カルボキシベタイン型界面活性剤と併用した記録用紙112は、はじきサイズが更に小さく、はじきの数も減少し本発明の効果を奏する点で最も好ましいことが分かる。同様にカチオン性界面活性剤を本発明のフッ素系カルボキシベタイン型界面活性剤と併用した記録用紙113においても、ひび割れはやや増える傾向はあるものの未だ良好であり、はじき、ブリーディングでは本発明の効果が十分に得られることが分かった。

【0141】実施例ー2

「記録用紙201、202の作製」塗布液の調製において、表1に示す種々の界面活性剤の添加量を変化させた以外は記録用紙101と同様にして記録用紙201、記録用紙202を作製した。

【0142】得られた記録用紙について、実施例1と同様にはじき、ひび割れ、ブリーディングを評価した。得られた結果を表2に示す。尚、表2中の界面活性剤の添加量(×1.0)、(×3.0)は前記カチオン性界面

(20)

37  
活性剤 (S-1) の固形分量 1. 5mg × 1. 0、1. 5mg × 3. 0 のことを表す。 【0143】  
【表2】

38

記録用紙	界面活性剤(添加量)	ひび割れ	はじき	ブリーディング
101(比較例)	S-1(×1.0)	31	18	△
201(比較例)	S-1(×3.0)	53	8	×
110(本発明)	AF-5(×1.0)	3	3	○
202(本発明)	AF-5(×3.0)	4	0	○

【0144】表2の結果より、記録用紙101と記録用紙201との比較から、カチオン性界面活性剤S-1を増量するとはじき耐性は改良されるものの、ひび割れの塗布故障がさらに生じやすくなるばかりではなく、ブリーディングも劣化し、品質上好ましくないことが分かる。  
【0145】次に、本発明の記録用紙110、記録用紙202との比較から、本発明のフッ素系カルボキシベタ

イン型界面活性剤は増量してもひび割れ耐性の劣化なく、ブリーディング、はじき耐性が改善され、良好な品質を有する記録用紙が得られることが分かる。  
【0146】  
【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクジェット用記録用紙は、インク吸収性に優れ、ひび割れ、はじき状の塗布故障を改善し、かつブリーディングが良好で、優れた効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号 F I テーマコード\* (参考)  
C 0 8 L 29/04 B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC06  
2H086 BA01 BA15 BA31 BA33 BA35  
BA37  
4J002 BE021 DE076 DE106 DE136  
DE146 DE236 DE246 DE286  
DG026 DG056 DJ006 DJ036  
DJ046 DK008 EN137 EV287  
EW177 FA086 FD016 FD148  
FD317 GS00